




**Multilayer wrapping film esp. for artificial sausage skin - has barrier layer with low oxygen-permeability of partly aromatic polyamide, outer and inner layers of aliphatic polyamide**

**Patent number:** DE4001612  
**Publication date:** 1991-07-25  
**Inventor:** STENGER KARL (DE); KLENK LUDWIG (DE); BEISSEL DIETER (DE)  
**Applicant:** HOECHST AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** **A22C13/00; A22C13/00;** (IPC1-7): A22C13/00; B32B1/08; B32B27/34; B65D65/00; B65D85/72  
- **european:** A22C13/00D  
**Application number:** DE19904001612 19900120  
**Priority number(s):** DE19904001612 19900120

**Also published as:**

 NL9100091 (A)  
 JP4211321 (A)  
 NL194954C (C)

[Report a data error here](#)

**Abstract of DE4001612**

Biaxially oriented, multilayer, tubular wrapping (I) for paste-type materials, esp. artificial sausage skin, is claimed, based on polyamide; (I) comprises a barrier layer (1) with low permeability to oxygen, comprising partly-aromatic- and/or copolyamide (II), with outer (2) and inner layers (3) of aliphatic- or aliphatic copolyamide or a polymer mixt. thereof. Pref. (2) and (3) can be of the same or different; (II) comprises units of aliphatic diamines, esp. caprolactam and/or hexamethylene diamine, and units of aromatic diacids, esp. iso-and/or terephthalic acid, or of aromatic diamine units, esp. xylylene- and/or phenylene-diamine, and aliphatic diacid units, esp. adipic acid, in which case (1) comprises mixt. of partly-aromatic- and linear aliphatic-polyamides; thickness of (1) is not more than 50%, (not more than 40%) of the total thickness of (I), which is 30-60 (40-50, pref. not above 45) microns; dia. of (I) is 30-150 (40-135)mm; layer (2) and/or (3) is of polyamide 6, 66, 11 or 12, aliphatic copolyamide with units PA 6, 66 and/or 12, or a mixt. thereof; pref., (2) or (3) contains polyester (esp. PBT), polyolefin (esp. polyethylene) or ionomers; (I) comprises 3-layer co-extruded film, etc.. USE/ADVANTAGE - W.r.t. prior-art polyamide-based multilayer wrapping materials, (I) has an increased barrier action w.r.t. oxygen and water vapour, so extra layer of polyolefin is not required; goods wrapped in (I) show no loss of moisture (shrinkage, etc.) even after storage for 6 wks.. Esp. used for sausages which are to be boiled, etc..

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

rungsform besteht, liegt das teilaromatische Polyamid in Mischung mit einem gesättigten linearen aliphatischen Polyamid und/oder einem gesättigten linearen aliphatischen Copolyamid vor. Eine Hülle mit einer Barrierschicht aus dieser Polyamidmischung ist besonders gut biaxial ver-  
 streckbar. Dieses zusätzliche Polyamid in der Polymermischung der Barrierschicht besteht aus dem Reaktionsprodukt einer aliphatischen Dicarbonsäure mit aliphatischen primären Diaminen. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Dodecandicarbonsäure, geeignete Diamine sind Tetra-, Penta-, Hexa- und Octamethylendiamin, besonders bevorzugt ist Hexamethylendiamin. Weiterhin kann das zusätzliche Polyamid der Polyamidmischung auch aus Einheiten von Omega-Aminocarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen oder deren Lactamen aufgebaut sein, beispielsweise von 11-Aminoundecansäure, Caprolactam oder Laurinlactam. Die Copolyamide in der Mischung mit dem teilaromatischen Polyamid bzw. Copolyamid enthalten verschiedene der genannten Einheiten des aliphatischen Polyamids. Ein bevorzugtes aliphatisches Copolyamid besteht aus Caprolactam-, Hexamethylendiamin- und Adipinsäureeinheiten. Besonders bevorzugt sind Polyamid 6, Polyamid 66 und Polyamid 6/66 als zusätzliche Komponente in der Barrierschicht. Der Anteil des zusätzlichen Polyamids in der Barrierschicht beträgt 30 bis 95, insbesondere 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung.

Die äußere und die innere Schicht des Verpackungsschlauches besteht im wesentlichen aus einem gesättigten linearen aliphatischen Polyamid und/oder gesättigten linearen aliphatischen Copolyamid, wie es oben als zusätzliches Polyamid neben dem teilaromatischen Polyamid der Barrierschicht beschrieben wurde. Das aliphatische Polyamid besteht insbesondere aus Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 11 oder Polyamid 12, das aliphatische Copolyamid ist insbesondere aus Polyamid 6-Einheiten und/oder Polyamid 12-Einheiten aufgebaut und ist z. B. Copolyamid 6/66. In einer anderen Ausführungsform besteht wenigstens eine der beiden Schichten, vorzugsweise die äußere, aus einer Polymermischung, die eines oder mehrere der genannten Polyamide und/oder Copolyamide umfaßt. Die Polymermischung enthält gegebenenfalls als weitere Polymere Polyolefine, Ionomere oder Polyester.

Das Polyolefin ist ein Homo- oder Mischpolymeres von Ethylen, Propylen oder alpha-Olefinen mit 4-8 C-Atomen, vorzugsweise Polyethylen, insbesondere LDPE und LLDPE. Ionomere sind bekanntlich Polyolefine mit Carboxyl-Resten, d. h. Gruppen, die aus Säuren, Estern, Anhydriden und Salzen der Carbonsäuren bestehen. Das Polyolefin und das Ionomere sind gewöhnlich maximal mit 10 Gew.-% in der inneren bzw. äußeren Schicht vorhanden.

Der in der Polymermischung der äußeren bzw. inneren Schicht des Verpackungsschlauches vorhandene Polyester ist ein Kondensationsprodukt von Diolen und aromatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Terephthalsäure und gegebenenfalls zusätzlich Isophthalsäure. In geringem Umfang kann der Polyester mit aliphatischen Dicarbonsäuren, wie z. B. Adipinsäure, modifiziert sein. Die Dirole sind insbesondere aliphatische Verbindungen der Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  ( $n = 2-8$ ), wie Äthylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,3-Propylenglykol oder Hexamethylenglykol, und alicyclische Verbindungen wie 1,4-Cyclohexandimethanol. Ganz besonders bevorzugt wird Polybutylenterephthalat in der Polymermischung verwendet. Der Anteil des Polyesters beträgt gewöhnlich 5 bis 25 Gew.-% bezogen auf die Polymermischung der äußeren bzw. inneren Schicht der Verpackungshülle.

In bevorzugter Ausführungsform zeigt die äußere Schicht

der schlauchförmigen Verpackungshülle eine höhere Wasseraufnahmefähigkeit als die innere Schicht, so daß sie sich als Wursthülle vor dem Füllvorgang gut wässern läßt und die erforderliche Geschmeidigkeit zeigt. Die innere Schicht mit der verringerten Wasseraufnahmefähigkeit verstärkt dagegen die Barriereeigenschaft der mittleren Schicht. Besonders geeignet für die äußere Schicht ist somit Polyamid 6 und Polyamid 66, die auch in Mischung mit anderen wasseraufnahmefähigen Polymeren, auch mit Polyester vorliegen. Durch den Zusatz von Polyester wird die biaxiale Streckung des Schlauches erleichtert, d. h. die erforderliche Reckkraft wird überraschenderweise herabgesetzt. Für die Innenschicht werden dagegen Polyamide mit relativ langen Methylketten, wie z. B. Polyamid 11 oder Polyamid 12 oder Copolyamide eingesetzt. Durch den Zusatz von Ionomeren in der Innenschicht zeigt die Hülle eine verbesserte Haftung zur Wurstmasse.

Die Schlauchfolie kann in den einzelnen Schichten noch weitere Zusätze enthalten, wie z. B. inerte Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Gleitmittel, Stabilisatoren und Hilfsmittel, die ein störungsfreies Herstellungsverfahren oder eine problemlose Weiterverarbeitung als Wursthülle gewährleisten.

Die Herstellung der Folie erfolgt zweckmäßigerweise durch Coextrusion der die einzelnen Schichten bildenden Polymeren durch eine ringförmige Düse. Die Folie wird anschließend in Längs- und Querrichtung bei 75 bis 95°C verstreckt. Vorzugsweise erfolgt die Verstreckung gleichzeitig in Querrichtung durch Luftdruck und in Längsrichtung durch Verwendung von Quetschwalzen mit unterschiedlicher Drehgeschwindigkeit. Anschließend wird gegebenenfalls thermofixiert, wobei gewöhnlich eine Temperatur von 120 bis 140°C erforderlich ist. Infolge der Thermofixierung zeigt die Folie bei Wärmeeinwirkung bis etwa 90°C nur einen relativ geringen Schrumpf von kleiner als 20%, insbesondere kleiner als 15% in Längs- und Querrichtung.

#### Patentansprüche

1. Biaxial streckorientierte mehrschichtige schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut, insbesondere künstliche Wursthülle, auf Basis von Polyamid, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus einer Barrierschicht mit verringerter Sauerstoffdurchlässigkeit, einer äußeren Schicht und einer inneren Schicht aufgebaut ist, daß die Barrierschicht ein teilaromatisches Polyamid und/oder Copolyamid umfaßt, und daß die äußere und die innere Schicht ein aliphatisches Polyamid, ein aliphatisches Copolyamid oder eine Polymermischung aus wenigstens einer der beiden Verbindungen umfaßt.
2. Verpackungshülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere und die innere Schicht aus den gleichen oder verschiedenen Polyamiden bestehen.
3. Verpackungshülle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das teilaromatische Polyamid bzw. Copolyamid aus aliphatischen Diamin- und aromatischen Dicarbonsäure-Einheiten aufgebaut ist.
4. Verpackungshülle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das teilaromatische Polyamid bzw. Copolyamid aus aromatischen Diamin- und aliphatischen Dicarbonsäure-Einheiten aufgebaut ist.
5. Verpackungshülle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierschicht aus einer Polyamidmischung aus dem teilaromatischen Polyamid und einem linearen aliphatischen Polyamid besteht.
6. Verpackungshülle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Barriere-

schicht maximal 50% der gesamten Wanddicke der Verpackungshülle beträgt.

7. Verpackungshülle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Wanddicke 30 bis 60 Mikrometer beträgt.

5

8. Verpackungshülle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Schlauchkaliber 30 bis 150 mm beträgt.

9. Verpackungshülle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere und/oder die innere Schicht aus Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 11 oder Polyamid 12, aus einem aliphatischen Copolyamid mit Polyamid 6-, Polyamid 66- und/oder Polyamid 12-Einheiten oder einer Polymermischung mit wenigstens einem dieser Polyamide und Copolyamide aufgebaut ist.

10

10. Verpackungshülle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermischung der äußeren bzw. der inneren Hüllenschicht Polyester, Polyolefin oder Ionomere enthält.

20

11. Verpackungshülle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer dreischichtig coextrudierten Schlauchfolie besteht, die im Verstreckungsverhältnis von 2,4 bis 2,8 in Längsrichtung und 2,8 bis 3,5 in Querrichtung verstreckt ist.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

BEST AVAILABLE COPY